Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Kristallen

Thermische Zersetzung von Kupferformiat

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Marcel Christen

aus Herzogenbuchsee

BERN
Buchdruckerei Jules Werder
1934

Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Kristallen

Thermische Zersetzung von Kupferformiat

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Marcel Christen

aus Herzogenbuchsee

BERN
Buchdruckerei Jules Werder
1934

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. *V. Kohlschütter* angenommen.

Bern, den 3. November 1932.

Der Dekan:
Prof. Dr. *P. Gruner.*

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe der Jahre 1930/32 im anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern, wo ich während dieser Zeit als Assistent tätig war, ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *V. Kohlschütter*, für die Anregung zu dieser Arbeit und das mir stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Kristallen

Thermische Zersetzung von Kupferformiat

Sonderabdruck aus
HELVETICA CHIMICA ACTA
Volumen XVII Fasciculus Quintus.

Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Krystallen III

Thermische Zersetzung von Kupferformiat.

Experimentell bearbeitet von **M. Christen.**

Friedrich Rinne zum Gedächtnis[1]).

(11. VIII. 34.)

I. Allgemeines.

A. *Plan der Untersuchung*

1. Unter den topochemischen Reaktionen, deren allgemeinstes Merkmal in der örtlichen Festlegung von Molekularprozessen gesehen werden kann, stellen stoffliche Umbildungen, die sich im Innern eines einheitlichen Krystalls und allein mit seinem Material vollziehen, einen extremen und zugleich anschaulichen Fall dar. Die reagierenden Bestandteile befinden sich hier in enger, geordneter Nahestellung, so dass Elementarprozesse sowie Phasenbildungen unter der Wirkung von Richtkräften stehen, was schon im allgemeinen andersartige Verläufe als in Systemen mit freibeweglichen Reaktionsteilnehmern voraussehen lässt. Hierbei sind aber durch die speziellen Gitterstrukturen auch noch Möglichkeiten einer feineren Beeinflussung von Reaktionen seitens des krystallinen Kraftfeldes gegeben; denn die gleichen Atomgruppen oder Molekeln werden sich unter Umständen verschieden betätigen, wenn sie bei sonst vergleichbaren Bedingungen in verschiedenen Gittern zur Reaktion kommen. Äusserungen derartiger Einflüsse lassen sich in der Form fester Reaktionsprodukte, aber auch in bestimmten Reaktionsabläufen erwarten.

2. Im Hinblick auf die allgemeinen und besonderen Folgen topochemischer Bedingungen dieser Art sind Reaktionen in Krystallen von uns mehrfach untersucht worden. Dabei haben wir zunächst hauptsächlich den Wirkungen auf die Aggregationsart bei der Reaktion entstehender fester Phasen, sowie der räumlichen

[1]) Ein Auszug aus der vorliegenden Abhandlung war für die Festschrift bestimmt, die *Friedrich Rinne* zu seinem 70. Geburtstag im Manuskript überreicht werden sollte. An diesem Tage wurde *Rinne* in Freiburg i. B. begraben. Es sei uns erlaubt, unsere bleibende Verehrung für den Geschiedenen zu bezeugen, indem wir auch an dieser Stelle seinen Namen über Versuche in einem Gebiete setzen, auf dem seinem beweglichen Geiste so vielfache Anregungen zu verdanken sind.

Lenkung der Reaktionen durch das Gitter Beachtung geschenkt[1]). Die Bedeutung der gittermässigen Fixierung von Reaktionsteilnehmern für den Chemismus der Umbildungen, d. h. die Molekularprozesse selbst, wurde zwar wiederholt diskutiert, doch ist über Reaktionen, bei denen Einflüsse eines bestimmten krystallinen Zustands durch besondere chemische Vorgänge angezeigt werden, nicht viel bekannt. Denkbar ist die Feststellung von Effekten in dieser Richtung wohl besonders unter zwei Voraussetzungen, nämlich erstens wenn mehrere Komponenten eines reaktionsfähigen Systems zusammen als Bestandteile verschiedener Krystallarten auftreten und sich dadurch jeweils in anderer Lage zueinander und somit anderer Reaktionsbereitschaft befinden, oder zweitens, wenn eine Molekelart, die zu Umwandlungen auf mehreren Wegen befähigt ist, in ungleichen Gittern vorliegt.

Wir hielten für wahrscheinlich, dass gerade der letztere Fall günstige Verhältnisse für die Beobachtung der chemischen Auswirkung einer speziellen räumlichen Ordnung bieten würde, weil molekulare Systeme, in denen verschiedene Verläufe möglich sind, meist recht empfindlich schon auf geringe Bedingungsänderungen ansprechen. Je nach der Lage im Gitter könnte daher der eine oder andere der möglichen Reaktionswege gewählt werden, und eine solche Reaktionssteuerung im Extrem dahinführen, dass aus verschiedenen Krystallarten, die dieselbe Substanz enthalten, verschiedenartige Reaktionsprodukte hervorgehen. Wird eine Reaktionsrichtung nur mehr oder weniger bevorzugt, so werden die neugebildeten Molekelgattungen wenigstens in verschiedenen Mengenverhältnissen auftreten.

3. Als eine für den Nachweis der ins Auge gefassten Wirkungen geeignete Reaktion zogen wir die Zersetzung von Kupferformiat in Betracht. Die Verbindung $Cu(OCHO)_2$ zerfällt nach Literaturangaben $> 150^0$ — einer Temperatur, die für unsere Absichten noch zulässig erschien. Sie selbst kann in Gestalt verschiedenartiger Krystallverbindungen benutzt werden, von denen z. B. die folgenden bekannt sind:

1. $[Cu(OCHO)_2]$, 2. $[Cu(OCHO)_2 \cdot 2\,aq]$, 3. $[Cu(OCHO)_2 \cdot 4\,aq]$,
4. $[Cu(OCHO)_2 \cdot 2\,Ba(OCHO)_2]$, 5. $[Cu(OCHO)_2 \cdot 2\,Ba(OCHO)_2 \cdot 4\,aq]$,
6. $[Cu(OCHO)_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2]$.

Für ihren Zerfall aber konnten zwei Wege in Frage kommen, von denen sehr wohl vorstellbar war, dass der eine oder andere in Abhängigkeit von der Struktur der festen Substanz eingeschlagen werden würde.

[1]) *V. Kohlschütter* und *E. Eydmann*, A. **390**, 340 (1912); *V. Kohlschütter* und *W. Feitknecht*, Helv. **6**, 337 (1923); *H. W. Kohlschütter*, Koll.-chem. Beih. **24**, 319 (1927); *V. Kohlschütter* und *M. Lüthi*, Helv. **13**, 978 (1930); *V. Kohlschütter* und *H. Nitschmann*, Z. physik. Ch., *Bodenstein*-Band, 494 (1931).

Wie nämlich *K. A. Hofmann*[1]) bei einer umfassenden Untersuchung über die „Selbstreduktion von Formiaten" gefunden hat, ist von insgesamt vier verschiedenen Arten des Verlaufs der Formiatzersetzung bei Kupferformiat lediglich mit zwei Vorgängen zu rechnen, die sich folgendermassen schematisieren lassen:

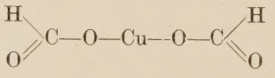
$$\text{I. } Cu(OCHO)_2 \longrightarrow CuC_2O_4 + H_2$$
$$CuC_2O_4 \longrightarrow Cu + 2\,CO_2$$
$$\text{II. } Cu(OCHO)_2 \longrightarrow CuCO_3 + CH_2O$$
$$CH_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Die eventuelle Bevorzugung oder ausschliessliche Einhaltung der einen oder andern Reaktion müsste sich also in der Natur oder dem Mischungsverhältnis der gasförmigen und festen Produkte ausdrücken.

Bei den Versuchen von *Hofmann* überwog faktisch die Reaktion nach I. Aber seine Feststellungen beziehen sich ausdrücklich nur auf die Bedingungen seiner Versuche, die andere Ziele verfolgten, sodass wir hofften, bei einer Veränderung der Arbeitsweise, wie sie für unsere Absichten zweckmässiger erschien, dennoch eine hinreichende Differenzierung des Reaktionsverlaufs je nach dem krystallinen Ausgangszustand zu erhalten.

4. In dem Gedanken, dass $Cu(OCHO)_2$ in verschiedenen Krystallverbindungen sich verschieden zersetzen könnte, bestärkte uns die Betrachtung von Gittermodellen, die *Kabraji*[2]) für das Dihydrat $[Cu(OCHO)_2 \cdot 2\,H_2O]$ und das Tetrahydrat $[Cu(OCHO)_2 \cdot 4\,H_2O]$ entwickelt hat.

Danach besetzen symmetrische Molekeln



die O und H in Transstellung enthalten, mit ihren im Cu-Atom liegenden Schwerpunkten die Gitterplätze in Krystallen, und zwar in den beiden Hydraten in der Weise, dass durch die Lagerung der Molekeln im einen Falle die Bildung von CuC_2O_4 unter Abspaltung von H_2 entsprechend der Reaktion I, im andern die von $CuCO_3$ und CH_2O bzw. von dessen Zersetzungsprodukten CO und H_2 entsprechend der Reaktion II begünstigt erscheinen konnte, wie dies im Schema je einer der charakteristischen Gitterebenen der beiden Krystallverbindungen ersehen werden kann. Die Bindungsart der Wassermolekeln in den Krystallen, die *Kabraji* annimmt — (sie verbinden vertikal aufeinander folgende, gegen einander verschobene Ebenen (s. u.)) —, liess für möglich halten, dass ein der

[1]) B. **49**, 303 (1916).

[2]) Indian J. Physics **6**, 81, 115 (1931).

Zersetzung des Formiats vorausgehender Wasseraustritt die strukturelle Gruppierung der $Cu(OCHO)_2$-Molekeln intakt lassen würde.

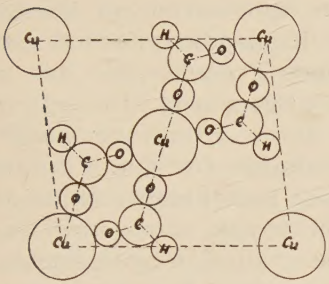


Fig. 1. Dihydrat.

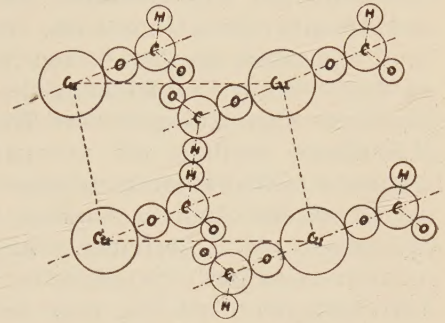


Fig. 2. Tetrahydrat.

Von den anderen $Cu(OCHO)_2$ enthaltenden Krystallarten, die oben angeführt wurden, sind die Strukturen noch nicht ermittelt, doch geben Betrachtungen an Hand der Koordinationslehre *Werner's* erste Anhaltspunkte für eine Konstitutionsauffassung. Analogien zu sonstigen Verbindungsreihen legen nahe, die drei einfachen Formiate in die Reihe

$$[Cu(H_2O)_4](OCHO)_2 \qquad \left[\begin{matrix}(H_2O)_2\\ Cu(OCHO)_2\end{matrix}\right] \qquad [Cu(OCHO)_4]Cu$$

zu ordnen, gemäss welcher für das Dihydrat und die wasserfreie Verbindung eine komplexe Bindung von Formiatresten (für letztere durch Autokomplexbildung) anzunehmen wäre. Tatsächlich deutet auch das Modell *Kabraji's* für das Dihydrat eine koordinative Angliederung zweier Formiatreste an das Kupferatom in einer Ebene an. — Für die beiden Cu-Ba-Formiate und das basische Salz würde das *Werner*'sche Schema zu Formeln wie

$$Ba_2[Cu(OCHO)_6] \qquad Ba_2[Cu(OCHO)_6]\,4\,H_2O \qquad [Cu(Cu(OH)_2)_3](OCHO)_2$$

führen, denen jedoch nur eine ganz vorläufige Bedeutung zugeschrieben werden darf.

Entsprechen diese Formulierungen tatsächlichen Anordnungen im Krystall, so war möglich, dass eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufs im Sinne der Gleichung II von *Hofmann* sich besonders bei dem wasserfreien Formiat und den Doppelsalzen ausprägen würde.

B. *Übersicht über die Versuche und Beobachtungen.*

5. Unsere Versuche wurden in der Art angestellt, dass $Cu(OCHO)_2$ in den verschiedenen genannten Krystallverbindungen bei 200° zum Zerfall gebracht, die entstehenden Gase analysiert, die Reaktionsrückstände analytisch und röntgenographisch untersucht wurden.

Von der Arbeitsweise *Hofmann*'s wichen wir dabei in zweifacher Hinsicht ab. Da es *Hofmann* wesentlich auf den Gang der Selbstreduktion des Formiatrestes als Funktion seiner Bindung an bestimmte Metalle ankam, verrieb er die Substanzen mit Quarzsand und nahm die Zersetzung im feuchten Kohlendioxydstrom vor, so dass bei der Vergleichung der gasförmigen Produkte nur der in Kalilauge nicht absorbierbare Teil berücksichtigt wurde. Die erstere Massnahme wollten wir vermeiden, um durch Erhaltung ausgedehnterer Gitterzusammenhänge mehr Spielraum für den Einfluss der Krystallstruktur zu schaffen, der bei feiner Verteilung zu Gunsten desjenigen von Oberflächenschichten zurücktreten muss; wir benutzten daher gut krystallisiertes Material bzw. aus den hydratischen Verbindungen vorsichtig hergestellte pseudomorphe Entwässerungsprodukte. Von der Verwendung eines Kohlendioxydstromes aber sahen wir nicht nur ab, weil wir gerade in dem von Kalilauge absorbierbaren Teil eventuelle gitterabhängige Unterschiede erwarteten, sondern auch weil Kohlendioxyd als fremdes Agens wirkt und die Zersetzung somit nicht mehr als innerkrystallische Reaktion allein mit dem eigenen Material der Verbindungen verläuft. Infolgedessen führten wir die Zersetzung ausgehend vom Vakuum unter vermindertem Druck durch.

6. Bei der gewählten Temperatur reagiert auch in den Doppelformiaten — von bestimmten Ausnahmen abgesehen — nur $Cu(OCHO)_2$. Für seinen Zerfall aber konnte ein einfacher und einheitlicher Verlauf gemäss einer der beiden Gleichungen I und II oder auch nur ihrer Kombination in keinem Falle festgestellt werden. Als festes Endprodukt wurde — wiederum von bestimmten Ausnahmen abgesehen — stets nur metallisches Kupfer erhalten; CuC_2O_4 oder $CuCO_3$ liessen sich auch bei vorsichtigster und unvollständiger Durchführung der Reaktion nicht als Zwischenprodukte nachweisen. Ebenso traten die gasförmigen Reaktionsprodukte nicht in den erwarteten Verhältnissen auf, und das Gasgemisch änderte obendrein noch langsam seine Zusammensetzung, wenn es nach Abkühlung des Versuchsgefässes einige Zeit mit dem Rückstand in Berührung blieb, so dass bei der Reaktionstemperatur selbst mit raschen sekundären Reaktionen gerechnet werden muss. Dagegen gaben die einzelnen Versuche bei häufiger Wiederholung wenigstens für gewisse Anteile der Gasgemische auffallend übereinstimmende Resultate mit der gleichen Substanz, aber deutlich verschiedene mit verschiedenen Krystallverbindungen.

Man darf daher, selbst wenn man sich ganz vorsichtig ausdrücken will, zum mindesten behaupten, dass der Zerfall von $Cu(OCHO)_2$ vom Krystallzustand, in dem es vorliegt, beein-

flusst wird. Aber das regelmässige Verhalten der einzelnen Verbindungen ist nicht die erwartete einfache Folge der krystallchemisch konstitutiven Verhältnisse, sondern das Ergebnis eines komplexen Geschehens und geht aus dem Zusammenwirken verschiedenartiger Umstände und Prozesse hervor.

7. Mit dieser Erkenntnis trat die Untersuchung der Reaktion unter einen gegenüber der ursprünglichen Fragestellung veränderten Gesichtspunkt, denn die Steuerung des Zerfalls von $Cu(OCHO)_2$ durch die Gitterordnung gemäss Gleichung I oder II kann höchstens noch ein Teilstück im Gesamtprozess bilden. Da sich dieser aber eben von Fall zu Fall in einem bestimmten Reaktionsergebnis ausprägt, gewinnt er ein eigenes Interesse als Vorgangstypus.

Vorgangskomplexen solcher Art, deren Wesen darin liegt, dass die Kombination gegebener Zustände und Verläufe zu einem bestimmten, reproduzierbaren Gesamteffekt führt, kann ein „Strukturzusammenhang" in dem Sinne zugeschrieben werden, dass die in ihnen vereinigten Einzelprozesse sich gegenseitig bedingen und auf Kosten voneinander in sich verschieben können. Sie stellen sozusagen dynamische Einheiten dar, die als Ganze von den inneren und äusseren Bedingungen des Systems gestaltet werden und daher auch als Ganze zu selbständigen Untersuchungsgegenständen gemacht werden müssen.

Prinzipiell fallen dergleichen Systeme unter die Kategorie „chemischer Gestalten" in der prägnanten, nicht auf körperlich-morphologische Gebilde beschränkten Bedeutung des Wortes, in der in einer früheren Arbeit von ihnen die Rede war[1]). Dort wurde erörtert, inwiefern der Gestaltbegriff, der in anderen Forschungsgebieten, z. B. der Biologie, beträchtliche Bedeutung gewonnen hat, auch für die Einstellung zu chemischen Erscheinungen wertvoll werden kann. Das Gestaltprinzip weist auf die kausale Verknüpfung von Teilwirkungen mit dem Ganzen einer speziellen Erscheinung hin und hilft so, Systeme, die erst durch gesetzliches Zusammenwirken von Teilsystemen ihren besonderen Charakter erlangen, als Einheiten für die Betrachtung zu isolieren. Es liefert zum mindesten ein heuristisches Prinzip, das ermöglicht, an die realen Phänomene der Natur als solche heranzukommen, die immer komplex sind und an denen das Wesentliche durch die Ermittlung von Teilbeziehungen und ihre Summation nicht erfasst wird.

Es braucht kaum betont zu werden, dass die Art der Ganzheitsbeziehungen, die „Struktur" gestalteter Naturgebilde in jenem allgemeinen Sinne nur durch Analyse der Teilursachen und -wirkungen und ihrer wechselseitigen Zusammenhänge erschlossen werden kann. Die Methode der induktiven Naturforschung wird also durch die Heranziehung von Gestaltbetrachtungen in keiner Weise beiseite geschoben! Ob und in welcher Form sich spezifische Gesetzlichkeiten, die deduktiv verwendbar sind,

[1]) Helv. **14**, 3—7 (1931).

für komplexe, gestaltmässige Erscheinungen aufstellen lassen, kann sich daher auch erst ergeben, wenn eine grössere Zahl geeigneter und hinreichend verschiedenartiger Einzelfälle auf jenem Wege, aber zugleich unter Berücksichtigung ihres Ganzheitscharakters untersucht und durchgedacht sind.

„Chemische Gestalten" im obigen Sinne gibt es in Fülle, denn in allen Gebieten des chemischen Geschehens stösst man auf Systeme, die eine Struktur und somit als Ganze spezifische Eigenschaften haben, m. a. W. Einheiten, die mehr sind als die Summe ihrer Teile. Der erste Schritt zu ihrer Erforschung ist, dass man sie als solche sieht und anerkennt; der nächste, dass man die allgemeinen Prinzipien erfasst und herausarbeitet, durch welche die Teile zum Ganzen in Verbindung gesetzt werden.

Vielleicht ist es zweckmässig, um die Anwendung des Gestaltbegriffs auf die speziellen Verhältnisse physikalisch-chemischer Stoffbildungsprozesse zu erleichtern, die „chemischen Gestalten" durch eine besondere Bezeichnung aus dem sehr allgemeinen Typus gestalthafter Gebilde herauszulösen und etwa von einer physikalisch-chemischen „Syntax" der Realprozesse, von „syntaktischen" physikalischen und chemischen Beziehungen in Bedingungs- und Wirkungskomplexen zu sprechen.

Der Ausdruck „Syntax" wird mit gutem Grunde der Grammatik entlehnt, in welcher die Syntax die Regeln des Satzbaus behandelt. Die versuchsweise Übertragung der Bezeichnung ins Bereich physikalisch-chemischer Erscheinungen ist unbedenklich, da sie darin noch nicht in anderer Bedeutung verwendet wird, und sie kann das Verständnis der hier gemeinten Tatsachen fördern. Denn zu den Gebilden, durch die das Wesen einer Gestalt im allgemeinen Sinne besonders gut veranschaulicht wird, gehört ein sinnvoller Satz, der ja mehr enthält als die Summe der Bedeutungen der einzelnen Worte, und zwar dadurch, dass seine Teile in geregelte Beziehungen gesetzt, vom Ganzen beherrscht sind. Dem Bau eines Satzes entspricht die Struktur von Erscheinungskomplexen.

8. Die dargelegten Gesichtspunkte gaben den Anlass, dass wir uns mit Einzelheiten der Kupferformiatzersetzung näher befasst haben, obgleich die Erfahrungen nicht die erhoffte einfache Funktion zwischen innerkrystallischen Reaktionen und Gitterordnung erkennen liessen. Denn unter ihnen gewinnt das Beispiel Bedeutung als Modell speziell solcher natürlicher „syntaktischer" Prozesse, die durch einen Wirkungszusammenhang chemischer, physikalischer und morphologischer Faktoren charakterisiert sind, wie er durch die Lokalisierung aller Vorgänge an einem festen Ausgangskörper und seinen ebenfalls festen Zersetzungsprodukten auch hier vorhanden ist. Das hierin liegende topochemische Moment ist eines jener Prinzipien, nach welchem bei Naturvorgängen die Teilbeziehungen eines Systems besonders häufig zu einem Ganzen verbunden werden[1]).

[1]) Eine solche Betrachtungsweise darf auch in Verbindung mit den Gedankengängen, nach denen *K. A. Hofmann* den Formiatzerfall untersucht hat, Berechtigung beanspruchen. Handelt es sich doch bei den biologischen Abbaureaktionen der Ameisensäure zweifellos um Vorgänge vom gleichen Typus.

9. Eine Reihe von Umständen und Vorgängen, die die Kupferformiatzersetzung komplizieren, haben sich durch besondere Versuche und spezielle Beobachtungen erkennen, aber noch nicht so weit entwirren lassen, dass ihr Zusammenschluss im Gesamtprozess genauer zu beschreiben ist. Es kann nur gesagt werden, dass Zerfallsprodukte unter den Versuchsbedingungen teils für sich und untereinander reagieren, teils in die Zersetzungsreaktion selbst eingreifen.

Als solche Teilvorgänge machen sich in verschiedenem Umfange geltend: a) stufenweise Wasserabspaltung und Krystallumwandlung bei den hydratischen Verbindungen; b) hydrolytische Abspaltung von Ameisensäure; c) Polymerisation primär gebildeten Formaldehyds und Reduktionswirkungen desselben oder seiner Zerfallsprodukte; d) synthetische Reaktionen, die von einfachen primären Produkten unter der katalytischen Wirkung des entstehenden Kupfermetalls zu Kohlenwasserstoff-Verbindungen führen.

Im einzelnen sind hierzu folgende Tatsachen festgestellt worden:

a) Wie oben schon bemerkt, liefert die Zersetzung des Kupferformiats in den Krystallverbindungen (mit Ausnahme des basischen Salzes, bei dem Kupfer(I)oxyd entsteht) nur metallisches Kupfer als Rückstand. Wenn Oxalat oder Carbonat als Zwischenprodukte (gemäss den Gleichungen von *Hofmann*) auftreten, so reagieren sie offenbar unmittelbar weiter[1]).

Hierbei können Reduktionswirkungen des Formaldehyds oder seiner Zerfallsprodukte CO und H_2 gegenüber den oxydischen Verbindungen eine Rolle spielen; Bildung von Formaldehyd wurde mehrfach nachgewiesen. Dass sich an die primäre Zerfallsreaktion von $Cu(OCHO)_2$ weitere Folgevorgänge anschliessen, die sich beim Eintritt jener schon mit ihr verflechten, geht aus der nachträglichen Veränderung im Mischungsverhältnis der Zersetzungsgase bei Berührung mit dem Rückstand hervor. Für solche Reaktionen ist von CH_2O bzw. CO und H_2 aus die ganze Skala katalytischer Vorgänge verfügbar, die *Mittasch*[2]) erörtert hat.

b) Die einfachen Kupferformiathydrate gaben, langsam im Vakuum entwässert, Produkte, die sich bei der weiteren Zersetzung unter sich übereinstimmend, aber verschieden von dem aus Lösung krystallisierten wasserfreien Salz verhielten; ihre Debyeogramme wiesen neben Linien des letzteren solche auf, die keiner der untersuchten Substanzen zugeordnet werden konnten. — Bei raschem Temperaturanstieg erfährt das Dihydrat eine innerkrystallische Umwandlung durch „Schmelzung im Hydratwasser", bei der sich Krystallaggregate von wasserfreiem Salz bilden; infolgedessen zer-

[1]) Kupferoxalat und -Carbonat zersetzen sich, als solche in feinpulvriger Form verwendet, bei beträchtlich höherer Temperatur als Formiat, ersteres über 250° zu Cu, letzteres über 350° zu CuO. [2]) B. **59**, 29 (1926).

setzen sie sich wie dieses. — In gleicher Art wandelt sich auch das Tetrahydrat um, wenn es unmittelbar auf eine entsprechende höhere Temperatur gebracht wird; bei allmählicher Anheizung dagegen tritt das Wasser aus, ehe es zur Umschmelzung kommt, so dass die nachfolgende Formiatzersetzung den gleichen Verlauf nimmt wie die zuvor hergestellter Entwässerungsprodukte.

c) Hydrolytische Wirkungen machen sich beim Entwässern der Hydrate am Austritt freier Ameisensäure bemerkbar, aber z. B. auch daran, dass bei dem Zerfall des Kupferformiats im wasserhaltigen Cu-Ba-Doppelsalz die Zersetzung des Ameisensäurerestes auch auf das Bariumformiat übergreift, was bei der wasserfreien Verbindung nicht der Fall ist, — eine Nebenreaktion, die aber nur geringen Umfang annimmt. — Auch bei den wasserfreien Verbindungen ist indessen mit Wasserwirkungen im Zersetzungsvorgang zu rechnen, da ja z. B. bei der Reduktion von oxydischen Zersetzungsprodukten durch primär gebildeten CH_2O oder H_2 Wasserbildung eintreten muss. Wieweit diese in die katalytisch beeinflussten synthetischen Prozesse eingreift, lässt sich schwer beurteilen.

Die mannigfaltigen Teilreaktionen der gesamten Kupferformiatzersetzung, die auf den angeführten Grundlagen möglich sind, verursachen offenbar gewisse Schwankungen, die bei einigen Gemengteilen des Reaktionsgases beobachtet wurden. Als charakteristisch für die Reaktion bei den verschiedenen Substanzen kann man jedoch, wie es scheint, vor allem den in Kalilauge absorbierbaren Anteil ansehen. Typische Unterschiede im Betrage des letzteren fielen jedenfalls bei den verschiedenen Substanzen besonders auf; sie waren auch an den Werten für andere Gemengteile zu verfolgen, doch ergab sich hier keine so deutliche Zuordnung.

Als Resultat unserer Versuche kann daher nur ausgesprochen werden, dass die Zersetzung von $Cu(OCHO)_2$ in den Krystallen reproduzierbar als Kombination einer Anzahl Einzelvorgänge verläuft, die sich in Abhängigkeit von der Art des Einbaus der Verbindung zum Gesamteffekt ordnen.

II. Experimentelles.

A. *Versuchsmaterial.*

Die benutzten Substanzen haben wir mit möglichster Sorgfalt selbst hergestellt. Die Gewinnung nicht nur chemisch, sondern auch der Krystallbeschaffenheit nach gut definierter Präparate, auf die Wert gelegt wurde, gelang teilweise erst nach längerer Vorarbeit.

a) Einfache Kupferformiate.

1. $[Cu(CHO_2)_2 \cdot 4\,H_2O]$. — Durch Behandlung von gefälltem (bas.) Kupfercarbonat mit konzentrierter Ameisensäure wurde ein Rohsalz bereitet, das die Verbindung nach mehrmaligem Umkry-

stallisieren aus schwach ameisensaurer Lösung rein lieferte. (Cu Ber. 28,17, Gef. (elektrol.) 28,24%.) Das endgültige Präparat bestand aus hellblauen isometrischen Prismen mit durchschnittlich 2 mm Kantenlänge.

Groth[1]) beschreibt die Krystalle als monoklin-prismatisch mit vollkommener Spaltbarkeit nach (001). — Die Gitterstruktur wurde von *Kabraji*[2]) aus *Laue*-Aufnahmen und Ionisationsmessungen abgeleitet.

Als Raumgruppe ergab sich C_{2h}^3 mit 8 asymmetrischen Molekeln in der Zelle; die krystallographische Einheitszelle enthält 2 Molekeln, die 4-zählige Symmetrie besitzen. — Gitterkonstanten: $a = 8{,}156$, $b = 8{,}128$, $c = 6{,}290$ Å.

Aus Symmetriebetrachtungen unter Berücksichtigung der Atomradien folgt als allein mögliche Struktur der Formiatmolekel die folgende:

Fig. 3.

Die Atomzentren der beiden Formiatreste liegen in einer Ebene, welche Symmetrieebene der Molekel und des Krystalls ist; die beiden O-Atome, die das Cu-Atom berühren, befinden sich also auf einer Geraden durch das Cu-Zentrum; die O- und H-Atome der Säurereste sind in Transstellung zueinander.

Die Molekeln liegen in (010)-Ebenen des Krystalls (siehe oben Fig. 1). Unter und über einer solchen Ebene sind im Abstand $\frac{b}{2}$ gleiche Ebenen mit einer Verschiebung um $\frac{a}{2}$ längs der a-Achse angeordnet. Diese Anordnung erklärt 1. die absolute Länge der Achsen der Einheitszelle sowie den Wert des Winkels β (101°,5) und 2. die beobachtete Spaltbarkeit.

Die H_2O-Molekeln liegen zwischen den einzelnen Netzebenen, und zwar je zwischen einem C- und einem Cu-Atom. Der hier verfügbare Abstand entspricht der Länge einer H_2O-Molekel von 4,22 Å, die sie auch im Eis besitzt. Auf diese Weise ergibt sich zugleich eine lose koordinative Zuordnung von 4 H_2O-Molekeln zu jedem Cu-Atom.

2. $[Cu(CHO_2)_2 \cdot 2\,H_2O]$. — Nach *Lossen* und *Voss*[3]) krystallisiert Kupferformiat je nach der Temperatur, bei der es sich abscheidet, mit 0, 2, 4 H_2O.

a) Durch langsames Einengen einer schwach ameisensauren Lösung bei 50° wurde das Dihydrat in hellblauen, gut ausgebildeten sechsseitigen Tafeln gewonnen, die heiss auf einem Glasfilter abgesogen und mit 50-proz. Alkohol gewaschen wurden (Cu Ber. 33,52, Gef. 33,45%).

b) Bei einer Wiederholung der Darstellung mit Ausgangsmaterial, das aus käuflichem Kupfercarbonat gewonnen war, wurde ein schwach grünstichiges Produkt aus dünnen, durchsichtigen Blättchen in Spindelform von 1—2 mm Länge bestehend, wie sie auch *H. Nitsch-*

[1]) Chem. Krystallogr. III, S. 22.
[2]) l. c. [3]) A. **266**, 33 (1891).

mann schon früher beobachtet hatte, erhalten. Nach der Analyse lag ebenfalls Dihydrat vor (Cu Gef. 33,17, Ber. 33,52%); es fanden sich aber Spuren von Blei in ihm, die wahrscheinlich die besondere Ausbildungsform bedingten.

Das Dihydrat krystallisiert nach *Groth* monoklin-prismatisch wie das Tetrahydrat. *Kabraji* fand auch dieselbe Raumgruppe (C_{2h}^3) wie für dieses; die Untergruppe ist jedoch verschieden und erfordert 16 Molekeln in der Zelle.

Die krystallographische Einheitszelle wird von 4 Molekeln mit vierzähliger Symmetrie gebildet. — Gitterkonstanten: $a = 3{,}949$, $b = 6{,}726$, $c = 8{,}235$ Å. — Die Lage der Molekeln in den Netzebenen geht aus Fig. 2 (siehe oben) hervor. Die Ebenen im Abstand $\frac{b}{2}$ über- und untereinander sind wieder um $\frac{a}{2}$ entlang der a-Achse verschoben.

Die H_2O-Molekeln liegen wie beim Tetrahydrat zwischen den einzelnen Netzebenen, und zwar je zwischen 2 End-H-Atomen der Formiatgruppen.

3. $[Cu(CHO_2)_2]$. — Die wasserfreie Verbindung wurde durch Eindunsten der ameisensauren Lösung des Tetrahydrats bei 75—80° als sattblaue Kristallmasse gewonnen (Cu Ber. 41,39, Gef. 41,07%).

Eine am gleichen Präparat nach einem Jahr wiederholte Cu-Bestimmung gab 39,38%, so dass es in dieser Zeit ca. ½ Mol H_2O aufgenommen zu haben schien (Cu Ber. für Halbhydrat 39,1%). — Das Debyeogramm stimmte mit dem der ursprünglichen wasserfreien Verbindung überein. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd entstand in 15 Tagen ein Gewichtsverlust von 5,1% (Ber. für ½ H_2O 5,53); auch dann war jedoch das Spektrum unverändert. Es scheint danach die Möglichkeit zeolithischer Wasserbindung zu bestehen.

Gut entwickelte Krystalle sind nicht leicht zu erhalten. Einzelindividuen beobachteten wir als kleine rhombische Blättchen und als grössere Tafeln mit den Umrissen eines Sechsecks, Trapezes oder gleichschenkligen Dreiecks, welch letztere längs den parallelen Kanten bzw. der Dreiecksbasis parallel auslöschen. — Über die Krystallstruktur ist noch nichts Näheres bekannt.

Die Debyeogramme der drei aus Lösung gewonnenen einfachen Kupferformiate unterscheiden sich deutlich voneinander (Fig. 1).

Die Aufnahmen wurden mit Cu-Strahlung bei einem Camera-Durchmesser von 57,3 mm gemacht, die Vermessungen der Filme werden in der üblichen Weise wiedergegeben; Ordinate: geschätzte Intensitäten, Abszisse: Abstand identischer Linien.

b) Doppelverbindungen.

4. $[Ba_2Cu(CHO_2)_6 4\,H_2O]$. — Das Salz wurde durch Auflösen von 2 Mol Barium- und 1 Mol Kupferformiat in der Wärme dargestellt. Beim Erkalten schieden sich unterhalb 40° hellgrünlichblaue, triklin-holoedrische Tafeln[1]) von 5—10 mm Kantenlänge ab. (Ber. Cu 9,34, Ba 40,38, Gef. Cu 9,53, Ba 40,32%.)

5. $[Ba_2Cu(CHO_2)_6]$. — Das Präparat, nach *Lossen* und *Voss* durch Eindunsten einer schwach ameisensauren Lösung von 2 Mol

[1]) *Groth*, Chem. Krystallographie III, S. 24.

Barium- und 1 Mol Kupferformiat bei 40—55° dargestellt, bestand aus kornblumenblauen, zum Teil gut ausgebildeten rhombischen Prismen (Ber. Cu 10.45, Ba 45,16; Gef. Cu 10,38, Ba 45,39 %). — *Groth* beschreibt die Krystalle als rhombisch-bipyramidal mit ziemlich vollkommener Spaltbarkeit nach (010).

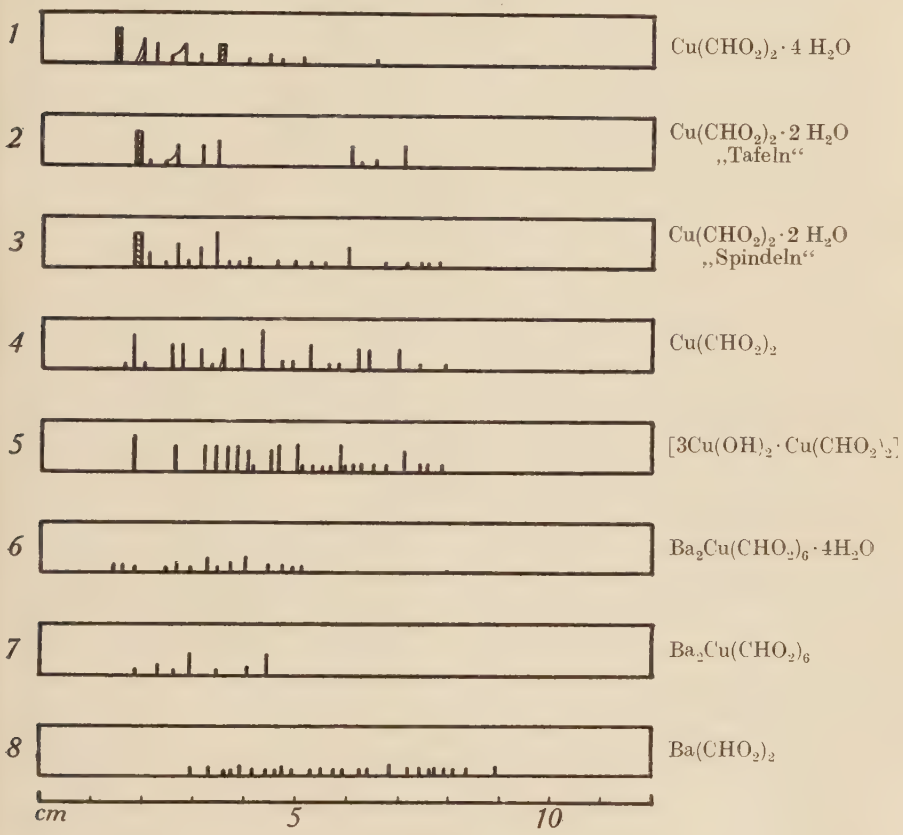


Fig. 4.

Die Gitterstruktur der beiden Doppelsalze ist noch nicht ermittelt. Die Debyeogramme fielen bei mehrfacher Wiederholung der Aufnahmen auffallend schwach und unscharf aus, waren sehr linienreich, liessen sich aber doch als verschieden voneinander erkennen.

[$Ba(CHO_2)_2$]. — Um auch das Verhalten des mit Kupferformiat in der Bariumdoppelverbindung vereinigten Bariumformiats selbst kennen zu lernen, wurde es durch Auflösung von Bariumcarbonat in Ameisensäure in der Wärme dargestellt. Es krystallisiert in gut ausgebildeten rhombischen Prismen; *Groth* beschreibt es als rhombisch-bisphenoidisch mit deutlicher Spaltbarkeit nach (011). Es ist isomorph mit Sr- und Pb-Formiat. *Isamu Nitta*[1]), der *Laue*-Aufnahmen gemacht hat, nimmt an, dass es ein Ionengitter bildet. Im Falle eines Molekelgitters ist die Molekel asymmetrisch.

[1]) C. **1929**, I. 191.

6. Basisches Kupferformiat [$Cu(CHO_2)_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$]. — Von *Riban*[1]) sowie *Spencer*, *Umfreville* und *Pickering*[2]) angegebene Darstellungsweisen lieferten kein chemisch einwandfreies bzw. zur krystallographischen Untersuchung geeignetes Material. Dagegen gab die von *Labanukrom*[3]) zur Darstellung anderer basischer Kupfersalze angewendete Methode der Hydrolyse mit Harnstoff gute Präparate mit zum Teil schönen, taflig ausgebildeten grünen Krystallen (Ber. Cu 56,97, HCO_2H 20,17; Gef. Cu 56,88, HCO_2H 20,93%).

Zur Ameisensäurebestimmung wurde festes Salz mit 2-n. Natronlauge zu blauem Hydroxyd umgesetzt und letzteres auf dem Glasfilter abgetrennt; im Filtrat wurde die Ameisensäure mit Permanganat nach *H. C. Jones*[4]) bestimmt.

Die Verbindung ist frei von Hydratwasser. Das Debyeogramm ist deutlich verschieden von denen der einfachen Kupferformiate.

c) Entwässerungsprodukte hydratischer Krystallverbindungen.

Da die Reaktionsweise von $Cu(OCHO)_2$ in ihrer Abhängigkeit vom Krystallzustande in der Weise verglichen werden sollte, dass man vom Vakuum ausging und die Temperatur allmählich bis zum Zersetzungspunkte steigerte, musste auf den dem Zerfall der Formiatmolekel vorausgehenden Wasseraustritt bei den hydratischen Verbindungen Rücksicht genommen werden.

Wir hielten für möglich, dass vorsichtiger Wasserentzug wenigstens bei den einfachen Formiaten die charakteristischen $Cu(OCHO)_2$-Ebenen einigermassen intakt lassen würde. Das aber bedeutet im Hinblick auf die Konstitution der Krystallverbindungen, die aus den Strukturbestimmungen *Kabraji*'s gefolgert und an Hand komplexchemischer Betrachtungen erwogen wurden, dass das Tetrahydrat und das Dihydrat nicht das gleiche Entwässerungsprodukt und ausserdem nicht dieselbe Verbindung, die in dem aus Lösung krystallisierten wasserfreien Salz vorliegt, geben würden. Besonders konnte daran gedacht werden, dass, wenn letzteres tatsächlich einen Autokomplex enthält, die einfache Verbindung — eventuell mit konstitutiven Unterschieden je nach dem Ausgangskrystall — entstünde. Zum mindesten durfte auf verschiedene Bildungsformen des wasserfreien Formiates gerechnet werden, die ihrerseits ebenfalls einen verschiedenen Verlauf der $Cu(OCHO)_2$-zersetzung verursachen konnten.

Infolgedessen wurden Entwässerungsprodukte der Hydrate als Ausgangsmaterial für die Zersetzungsversuche unter analytischer und röntgenographischer Kontrolle bei verschiedenen Bedingungen hergestellt. Die Hydrate wurden hierzu sowohl pulverisiert als auch in Krystallen verwendet, der Wasserentzug im

[1]) Bl. [2] **38**, 112 (1882).
[2]) Soc. **101**, 174 (1912).
[3]) Koll.-chem. Beih. **29**, 87 (1929).
[4]) Am. Soc. **17**, 539 (1895).

Vakuum teils über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, teils in der Apparatur für die Zersetzungsversuche selbst bei 50 und 110° durchgeführt.

7 a. Tetrahydrat erfuhr im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd in 30 Tagen einen Gewichtsverlust von 31,81%, der dem Austritt von 4 Mol H_2O entsprechen würde (Ber. 31,94), aber in der doppelten Zeit auf 33,5% stieg und dann konstant blieb. Offenbar tritt schon unter diesen Bedingungen teilweise Zersetzung durch hydrolytische Abspaltung von Ameisensäure ein, die beim Erwärmen des Hydrates auf 50° auch an der Luft nachgewiesen werden konnte.

Die Krystalle trübten sich, nahmen eine grünliche Farbe an und spalteten sich teilweise zu Lamellenpaketen auf, behielten aber im ganzen ihre Form bei. Das Debyeogramm stimmte mit dem eines Produktes überein, das man schon beim Liegen des Tetrahydrates an der Luft erhält, wich aber einigermassen von dem des aus Lösung krystallisierten wasserfreien Salzes ab.

7 b. Wurde das Tetrahydrat zur Beschleunigung des Wasserentzugs im Vakuum auf 50° erwärmt, so konnte nach 30′ ein Produkt mit dem Cu-gehalt eines Dihydrates (Cu Ber. 33,52, Gef. 34,31; 33,79%) festgehalten werden, dessen Spektrum im wesentlichen mit dem des aus Lösung gewonnenen Dihydrats übereinstimmte. Bei länger fortgesetzter Erwärmung — (die Versuche wurden mit immer neuen Proben, aber gleichen Mengen ausgeführt) — stieg der Cu-gehalt der Produkte allmählich bis schliesslich wieder zu dem theoretischen Wert für wasserfreies Formiat (Cu Ber. 41,39, Gef. 41,66%).

7 c. Bei 110° im Vakuum lieferte Tetrahydrat wasserfreies Salz, das nach dem Kupfergehalt und Spektrum mit dem vorigen übereinstimmte.

7 d. Krystallisiertes Dihydrat gibt sein Wasser weniger leicht ab als Tetrahydrat. Die Entwässerung im Exsikkator führte jedoch in 40 Tagen zu reinem wasserfreien Formiat (Cu Ber. 41,39, Gef. 41,21%). Es gab das gleiche, nur etwas intensivere Diagramm wie das Endprodukt der Entwässerung von Tetrahydrat, ebenso wie der Rückstand von der Erhitzung auf 110° im Vakuum (Cu Gef. 40,84%). Verschieden von diesen Diagrammen schien dasjenige des Produktes zu sein, welches bei 110° aus dem bei 50° aus dem Tetrahydrat erhaltenen Dihydrat entstand.

Insgesamt ist zu den Spektren der Entwässerungsprodukte zu sagen, dass sie die Linien des aus Lösung krystallisierten wasserfreien Formiates enthalten, jedoch nicht in gleicher Vollständigkeit und Schärfe. Ausserdem beobachtet man ein nicht immer gleiches System ebenfalls mit wechselnder Intensität auftretender Linien, das keiner der untersuchten Verbindungen zugeordnet werden konnte.

Die Verwicklung der Beobachtungen scheint in tatsächlichen Verhältnissen und nicht in experimentellen Mängeln zu liegen. Dass sie durch unvollständige Entwässerung und dafür Bildung basischer Salze verursacht werden, wie zu vermuten nahe lag, liess sich nicht beweisen.

Die Möglichkeit ist daher jedenfalls nicht ausgeschlossen, dass die Hydratentwässerung zunächst zu einem andersartigen wasserfreien Kupferformiat als dem rhombischen Körper aus Lösung führt, und dass molekularchemisch und nicht nur der Bildungsform nach verschiedene Körper auftreten, wenn von verschiedenen Hydraten ausgegangen wird. In ihre Bildungsreaktionen verflicht sich dann aber offenbar von Anfang an als sekundäre Reaktion die Umwandlung der ersten Zersetzungsprodukte in diejenige Verbindung, die aus der Lösung krystallisiert.

B. *Zersetzungsversuche.*

1. Apparatur und Arbeitsweise.

Die eigentliche Zersetzung von $Cu(CHO_2)_2$ in seinen verschiedenen Krystallverbindungen wurde vom Vakuum aus bei 200° durchgeführt. Die Gasentwicklung setzte zwar manchmal schon beträchtlich tiefer (150—170°) ein, doch nicht so, dass selbst beim gleichen Präparat Verlass darauf war; sie ging dann auch oft stossweise vor sich. Obwohl die Zusammensetzung des Gasgemisches hiervon unabhängig zu sein schien, wurde die höhere Temperatur gewählt, da die Reaktion bei ihr regelmässiger und in angemessenerer Zeit (durchschnittlich in 30 Minuten für 0,5 bis 1 g Substanz) zu Ende ging.

Als Zersetzungskammer dienten langhalsige Kölbchen (ca. 50 cm^3) mit Normalschliff und Quecksilberdichtung, die an die soweit als möglich verschmolzene oder ebenfalls durch Schliffe verbundene Gesamtapparatur angeschlossen wurden. Das Reaktionsgefäss war von einem durch Herabschieben leicht entfernbaren elektrischen Heizkörper umgeben, in dem die Temperatur dicht am Kolben gemessen wurde. Es war, durch Hähne abschliessbar, einerseits mit der Quecksilberdampfpumpe, anderseits mit dem Manometer verbunden; zwischen ihm und dem letztern befand sich ein zweites weithalsiges Kölbchen (ca. 50 cm^3), das mit Phosphorpentoxyd beschickt oder gekühlt werden konnte, um kondensierbare Produkte möglichst rasch aus dem Reaktionsbereich zu entfernen. Als Kühlmittel dienten Eis, Kältemischungen und Kohlendioxydschnee; nachdem sich jedoch gezeigt hatte, dass ihre Anwendung ohne merklichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Gasgemisches war, wurden sie später meist weggelassen.

An das Vakuumsystem war eine Quecksilber-Gasbürette angeschlossen, die ihrerseits durch einen Dreiweghahn mit der Apparatur zur Gasanalyse (Absorptionspipetten, System *Orsat*, und eine zweite Quecksilberbürette mit Feinteilung) in Verbindung stand.

Die Einwage der Substanz wurde so bemessen, dass sich am Schluss der Zersetzung im evakuierten Teil Drucke von ca. 400 mm einstellten. Zur Ausführung eines Versuches wurde nach Herstellung des Vakuums die Temperatur in 15 Minuten auf 200° gebracht

und hier konstant gehalten. Sobald der Druck praktisch nicht mehr zunahm, wurde der Heizkörper rasch entfernt, nach Abkühlung des Versuchsgefässes und Auftauen eines eventuellen Kondensates im zweiten Kolben ein Teil der entwickelten Gasmenge in der Bürette abgemessen und analysiert[1]).

Hierzu wurde das Gasgemisch nacheinander in Kalilauge und ammoniakalische Cu(I)-Lösung gebracht, der Rest, nachdem er zur Entfernung von etwa mitgerissenem Ammoniak nochmals in angesäuertes Wasser übergeführt war, mit Sauerstoff in der Platinkapillare verbrannt; das gebildete Kohlendioxyd wurde wiederum durch Kalilauge entfernt.

Der Rest des ursprünglichen Gasgemisches blieb mit dem Zersetzungsrückstand in Berührung und wurde dann gewöhnlich nochmals analysiert[1]).

Der Rückstand selbst wurde immer qualitativ, wiederholt quantitativ, häufig röntgenographisch geprüft.

Da bei den ersten Versuchen Teile der zu zersetzenden Substanz durch Zerstäubung manchmal weit fortgetragen wurden, wurde im Hals des Zersetzungsgefässes jeweils ein Glaswollepfropfen eingeführt. In ihm fand sich hernach gewöhnlich ein Feuchtigkeitsbeschlag, der auf Ameisensäure und Formaldehyd untersucht werden konnte. Bisweilen trat in der Gasbürette und den Rohrteilen vor ihr eine geringe weisse Abscheidung von polymerisiertem Formaldehyd auf. Diese Zersetzungsprodukte wurden jedoch nicht weiter berücksichtigt.

2. Resultate.

In der angegebenen Weise wurden sämtliche im vorigen Abschnitt als Ausgangsmaterialien aufgeführte Substanzen untersucht. Insgesamt haben wir ca. 80 Zersetzungsversuche angestellt.

a) Als Beispiel, das den Grad der Reproduzierbarkeit sowie die Unabhängigkeit von speziellen experimentellen Bedingungen zu beurteilen gestattet, führen wir in Tabelle 1 die Versuchsreihe an, die sich auf die Zersetzung von $[Cu(CHO_2)_2]$ (3)[2]) bezieht.

Die getrennten Anteile der gasförmigen Reaktionsprodukte sind in Volumprozenten angegeben. Die erste Kolumne gibt den in Kalilauge absorbierbaren Teil wieder, — in der Hauptsache, aber nicht ausschliesslich, Kohlendioxyd, da eben auch kleine Mengen Ameisensäure (und vielleicht noch andere Säuren) auftreten können. — Die zweite Kolumne entspricht wohl vollständig dem Kohlenoxydgehalt, wenn nicht etwa noch ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet werden, deren Menge aber sicher sehr gering ist. — Der danach verbleibende Gasrest ist in Kolumne 3 aufgeführt.

[1]) Vergleichsweise wurde das Gasgemisch auch sofort nach beendigter Zersetzung ohne vorherige Abkühlung des Kolbens entfernt; ein Unterschied in der Zusammensetzung ergab sich nicht.

[2]) Die eingeklammerten Ziffern beziehen sich auf die Beschreibung des Versuchsmaterials in Abschnitt II A.

Tabelle 1.

Gasförmige Zersetzungsprodukte von $[Cu(CHO_2)_2]$ (Vol.-%) — 200°.

	Absor. in KOH	CO	Rest	H_2	CH_4	Diff. zu 100	$CO:H_2$	Zers.-beginn ca.	Absorptionsgefäss
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
1.	81,6	0,6	17,8	10,2	5,1	2,5	0,06	180°	+ 20°. – P_2O_5
2.	81,2	1,4	17,4	8,9	5,5	3,0	0,15	150°	,,
3.	82,1	0,7	17,2	16,3	0,7	0,2	0,04	150°	,,
4.	82,2	0,8	17,0	15,8	0,4	0,8	0,05		+ 20°. – ohne P_2O_5
5.	80,8	0,4	18,8	16,8	0,7	1,3	0,02	180°	,,
6.	81,7	0,7	17,6	9,5	5,0	3,1	0,07	150°	+ 20°. – mit P_2O_5
7.	82,2	1,2	16,6	12,6	1,7	2,3	0,09	180°	0°. – P_2O_5
8.	81,5	0,7	17,7	9,5	5,9	2,3	0,08	180°	
9.	82,4	0,7	16,9	9,4	6,0	1,5	0,07	155°	
10.	82,1	1,1	16,8					180°	
11.	82,1	0,3	17,6						
12.	81,9	1,1	17,0					180°	
13.	82,1	0,7	17,2						
14.	81,7	0,3	18,0	11,2	5,4	1,4	0,03	180°	– 22°. –
15.	81,1	0,9	17,9	10,7	5,4	1,9	0,08	150°	,,
16.	81,2	0,9	17,9	10,1	5,8	1,2	0,08	180°	,,
17.	81,6	0,5	17,9	14,0	3,2	0,7	0,04		CO_2(– 60°)
18.	80,9	0,5	18,6	17,7	4,2	+3,3	0,03	170°	,,
19.	80,9	0,5	18,6	14,1	3,3	1,2	0,04	180°	,,
20.	81,5	0,5	18,0	14,6	3,0	0,4	0,03	195°	,,
21.	81,6	0,4	18,0	12,7	3,5	1,8	0,03	180°	

Die nächsten Reihen beziehen sich auf die Verbrennung dieses Restes, wobei „CH_4" dem Volumen des in Kalilauge absorbierten Verbrennungsprodukts gleichgesetzt, „H_2" aus der dann noch verbleibenden Volumenabnahme berechnet ist. Hierin liegt eine Unsicherheit, weil die Berechnung voraussetzt, dass nicht andere Kohlenwasserstoffe zugegen sind. Die mangelnde Übereinstimmung in den Werten für H_2 und CH_4 dürfte hiermit zusammenhängen und nicht auf Ungenauigkeiten in der Bestimmung selbst zurückzuführen sein, da für andere Substanzen die Übereinstimmung sehr befriedigend war. Zur Beurteilung der Unsicherheit ist die Differenz ($H_2 + CH_4$) gegenüber dem „Rest" nach der Adsorption in KOH und Cu(I)-Lösung aufgeführt. — Schliesslich ist das Verhältnis von CO zu H_2 angegeben.

Als Rückstand der Zersetzung dieses Formiates hinterbleibt reines rotbraunes Kupfer in Gestalt eines Schwammes, der durch geringen Druck zu einer zusammenhängenden metallischen Masse wird. Das lockere disperse Material gab ohne weiteres Debyeogramme mit sehr scharfen Kupferlinien und dürfte danach eine Teilchengrösse von 0,01 bis 0,001 mm besitzen. Ausserdem bedeckt Kupfer als prachtvoll glänzender Spiegel die untere Hälfte des Zersetzungsgefässes.

b) Die übrigen Versuche geben wir, um Platz zu sparen, in der Tabelle 2 nur mit den Mittelwerten der einzelnen Versuchs-

reihen wieder. Da sich mit den anderen Substanzen bei mehr oder minder häufiger Wiederholung fast durchweg viel besser übereinstimmende Resultate für sämtliche Bestandteile als mit $[Cu(CHO_2)_2]$ gemäss Tabelle 1 ergaben, ist dies Verfahren wohl zulässig.

In der Tabelle 2 sind die Mittelwerte von Tabelle 1 mit aufgenommen und —unter B — auch die Mittelwerte der Resultate angeführt, die sich ergaben, wenn das Gas jedesmal 40 Minuten mit dem Rückstand in Berührung geblieben war. Eine Verlängerung dieser Zeit bis zu mehreren Stunden hatte bei mehreren Versuchen eine nur langsame weitere Veränderung erkennen lassen.

c) Zu den in Tabelle 2 zusammengefassten Zersetzungsversuchen seien noch folgende Bemerkungen gemacht und Einzelheiten angeführt:

1. Wie im allgemeinen Teil erwähnt, lassen sich unsere Versuche nicht unmittelbar mit denen von *K. A. Hofmann* vergleichen, weil der bei letzteren verwendete feuchte Kohlendioxydstrom chemisch in die Formiatzersetzung eingreifen kann. Zur Beurteilung des Einflusses dieses Faktors stellen wir unseren Resultaten die Daten gegenüber, die *Hofmann* bei Substanzen erhielt, welche auch wir verwendet haben.

Kupferformiat (offenbar teilweise entwässertes Tetrahydrat) zersetzte sich in *Hofmann*'s Versuchen bei 170° und lieferte aus 10 g Substanz 55 cm³ CO, 871 cm³ H_2 und höchstens 10 cm³ CH_4. Formaldehyd trat auf, und zwar 1,7%, wenn für die quantitative Bildung die Gleichung $2\,CHO_2H \rightarrow CO_2 + CH_2O + H_2O$ zugrunde gelegt wird. Das Verhältnis $CO:H_2$ 0,06, das von der Schnelligkeit der Temperatursteigerung und dem Verteilungsgrad der Substanz beeinflusst sein soll, stimmt mit unsren Befunden nahe überein; ebenso wurde gleichfalls glänzendes, rotes Kupfer als Rückstand erhalten.

Bariumformiat zersetzte sich bei *Hofmann* oberhalb 300° und hinterliess beachtenswerte Mengen Kohle. 10 g lieferten 420 cm³ CO, 130 cm³ H_2 und gegen 10 cm³ CH_4. Das Verhältnis $CO:H_2$ betrug 3,2; organische Produkte, wie CH_2O, 15,6% der Theorie. Danach soll ausser den im allgemeinen Teil angeführten Gleichungen I und II vorwiegend ein Zerfall nach $2\,Ba(CHO_2)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O + CO$ in Betracht kommen. — Unter unseren Bedingungen fand die Zersetzung erst oberhalb 360° statt. Es trat ein braunes Destillat auf; der feste Zersetzungsrückstand bestand aus einer grauweissen Masse, die kaum Kohle, aber ausser $BaCO_3$ noch organische Produkte enthielt. Verhältnis $CO:H_2$ 4,87.

2. Die Beschaffenheit der Zersetzungsrückstände differenziert sich bei den verschiedenen Verbindungen ziemlich charakteristisch und kann gewisse Anhalte über den Verlauf der Reaktion geben.

Das Kupfer von dem tafligen Dihydrat (2 a), dessen Zersetzung, nachdem es sein Wasser bis ca. 110° abgegeben hat, bei 200° zögernd beginnt, dann regelmässig und schnell verläuft und zuletzt langsam abklingt, hat dasselbe Aussehen (lockerer Schwamm und Spiegel), wie es oben für das wasserfreie Salz (3) beschrieben wurde. — Die in Spindeln ausgebildete grüne Form (2 b) zerstäubte stark und gab keinen so ausgeprägten Spiegel.

Tabelle 2.

Mittelwerte gasförmiger Zersetzungsprodukte von Kupferformiaten. — 200°

	Einfache Formiate				Entwässerungsprodukte im Vakuum						Ba-Cu-Formiate		Bas. Formiat	Ba-Formiat
	0 aq	2 aq		4 aq	20° – P_2O_5 2 aq	20° – P_2O_5 4 aq	110° 2 aq		50° 4 aq	110° 4 aq	0 aq	4 aq		
Material	(3)	(2a)	(2b)	(1)	(7d)	(7a)	(7d)		(7b)	(7c)	(5)	(4)	(6)	
A. Gas sofort nach Abkühlung.														
in KOH abs.	81,6	80,6	81,8	76,2	77,6	77,5	77,3[1])	77,7[2])	77,4	76,6	65,9	68,7	94,2	30,3
CO	0,7	1,2	1,4	1,3	1,0	1,6	0,8	0,8	1,6	1,3	0,8	1,4	1,2	54,8
Rest	17,6	18,2	16,8	22,5	21,4	20,9	21,9	21,5	21,0	22,1	33,3	29,9	4,6	14,9
H_2	12,1	17,2	16,0	21,6	20,6	20,3	21,1	18,6	19,2	19,8	30,4	28,7	4,3	11,2
CH_4	3,8	0,8	0,5	0,4	0,7	0,6	0,5	2,2	1,7	2,0	1,8	1,1	0	2,1
Diff. zu 100	1,3	0,2	0,3	0,5	0,1	0	0,2	0,7	0,1	0,3	1,1	0,1	0,3	1,6
CO : H_2	0,06	0,07	0,09	0,06	0,05	0,08	0,04	0,05	0,08	0,06	0,025	0,05	0,28	4,87
B. Gas 40′ in Berührung mit Rückstand.														
in KOH abs.	71,9	71,8	72,3	71,5	70,2	71,7	70,7	71,2	72,2	71,2	65,3	65,9	89,3[3])	
CO	2,2	2,1	2,9	1,8		2,4	2,3	0,8	2,5	2,4	1,6	2,6	1,2	
Rest	25,9	26,0	24,8	26,6		25,9	26,9	28,0	25,3	26,3	33,1	31,5	9,5	
H_2	24,8	24,6	24,5	26,0	26,20	22,7	25,5	22,6	24,5	25,3	30,0	29,9	9,5	
CH_4	0,6	1,3	0,6	0,8	0,7	2,7	1,2	4,5	0,8	1,0	1,5	1,8	0	
Diff. zu 100	0,5	0,1	0,2	+0,3		0,4	0,2	0,9	0	0,1	1,6	+0,2		
CO : H_2	0,09	0,09	0,13	0,07		0,105	0,09	0,03	0,10	0,09	0,05	0,09		

[1]) Nach der Entwässerung abgekühlt.
[2]) Nach der Entwässerung ohne Abkühlung weiter erhitzt.
[3]) Werte eines einzelnen Versuchs.

Fig. 5.

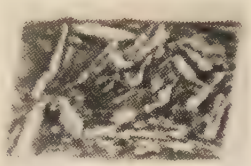


Fig. 6.

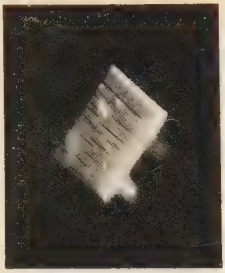


Fig. 7.

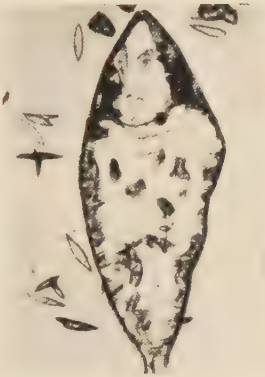


Fig. 8.

Fig. 9.

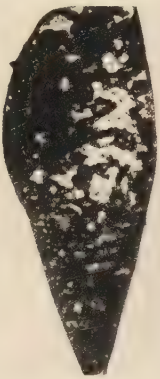


Fig. 10.

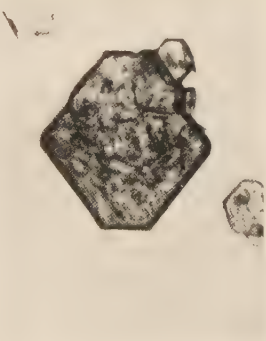


Fig. 11.

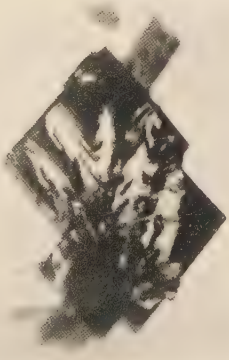


Fig. 12.

Der Rückstand von Tetrahydrat (1) bewahrt die äussere Form des Ausgangsmaterials; die Zerstäubung von Metall tritt ganz zurück. Die einzelnen Individuen zeigen die charakteristische Aufspaltung in Lamellenpakete, die das Tetrahydrat bei der Entwässerung erfährt (Fig. 5, Tafel I).

Die Kupferpseudomorphosen fallen bei gelindem Druck in der Richtung der Spaltebenen des Tetrahydrats auseinander. Um festzustellen, ob das Metall in ihnen Faserstruktur besitzt, was auf einen krystallographisch gerichteten Gang der Zersetzungsreaktion in den Schichten hinweisen würde, wurde eine Spaltungslamelle, an einem Glasfaden befestigt, einmal senkrecht zu (001), ein zweites Mal parallel dazu durchstrahlt. In beiden Fällen entstand dasselbe scharfe Kupferdiagramm; Schichtlinien wurden nicht beobachtet. Der pseudomorphe Körper besteht danach aus kleinen ungeordneten Krystalliten.

Da es danach für die Beurteilung der Abhängigkeit des Formiat-Zerfalls vom festen Zustand wichtig war zu wissen, in welchem Stadium der Zersetzung des Ausgangskrystalls die Unordnung im Gefüge eintritt, wurde dasselbe Verfahren auch auf eine vorsichtig im Vakuum bei 110° entwässerte Lamelle angewendet. Das Diagramm zeigte nur sehr ausgeprägte *Laue*-Punkte, woraus geschlossen werden kann, dass die $Cu(CHO_2)_2$-Zersetzung selbst auch bei den Entwässerungsprodukten noch unter dem Einfluss von Gitterkräften steht.

Bei den Entwässerungsprodukten der einfachen Formiathydrate tritt gewöhnlich kein Spiegel und keine Zerstäubung auf; die Kupfermasse ist schwammig wie die Hauptmenge beim wasserfreien Salz.

3. Die im Vakuum bei 20 oder 50° entwässerten Substanzen geben bei der Zersetzungsreaktion geringe Mengen Ameisensäure ab, die nach Beendigung des Versuchs als Feuchtigkeitsbeschlag im Glaswollepfropfen durch saure Reaktion und Geruch nachweisbar ist; bei den bei 110° entwässerten Körpern ist dies nicht der Fall. Danach scheint die bei tieferer Temperatur hydrolytisch abgespaltene Säure in den Pseudomorphosen festgehalten zu werden und weniger leicht der Zersetzung zu verfallen.

Ein sauer reagierender Feuchtigkeitsbeschlag trat auch beim basischen Formiat (6) auf, das sich bei 200° nur langsam zersetzte, so dass die Temperatur erst bei 210° konstant gehalten wurde. Der Rückstand bestand aus scharfen, gelblichbraun durchscheinenden Pseudomorphosen nach dem Ausgangsmaterial. Das Debyeogramm zeigte neben schwachen Kupferlinien vorwiegend die Linien von Kupfer(I)oxyd.

4. Das hydratische Bariumdoppelformiat, bei dem die Gasabgabe rasch anlief, aber sich immer mehr verlangsamte und daher nicht immer bis zu Ende geführt wurde, hinterliess die Tafeln der Ausgangssubstanz als schwarzviolette Pseudomorphosen; Zerstäubung oder Spiegelbildung traten nicht auf.

Debyeogramme des Rückstands zeigten immer nur Andeutungen von Linien, so dass eine amorphe Masse vorzuliegen schien. Beim Behandeln mit Wasser fielen die pseudomorphen Tafeln auseinander und Bariumformiat ging in Lösung. Der kupferhaltige Rückstand, im Exsikkator getrocknet, gab hauptsächlich Linien von Kupfer(I)-oxyd, das jedoch möglicherweise erst bei der Trennungsoperation entstanden ist.

Spezielle Versuche wurden angestellt, um zu prüfen, ob und wie weit die Zersetzungsreaktion auch das Bariumformiat erfasst.

Die Rückstände wurden mit lauwarmem Wasser ausgezogen, Bariumion in der Hitze mit 2-n. Na_2CO_3 gefällt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat im Messkolben verdünnt, und Ameisensäure in mehreren Abmessungen mit 0,1-n. Permanganat nach *Jones* titriert.

Nach der Formel $Ba_2Cu(CHO_2)_6 \cdot 4\,H_2O$ entspricht der auf Bariumformiat entfallenden Anteil von Ameisensäure 26,46%. Die Resultate von vier Versuchen enthält die folgende Tabelle:

	Einwage	Dauer der Zersetzung bei 200°	% HCO_2H	Diff. zum theor. Wert (%)
1.	0,8439 g	15′	23,44	−3,02
2.	1,0131	40′	19,89	−6,57
3.	0,5754	30′	25,04	−1,42
4.	0,3962	5′ (unvollst.)	27,08	+0,62

Danach greift in der wasserhaltigen Doppelverbindung die Zersetzung zum Teil auch auf das Bariumformiat über. Die Ursache dafür ist ziemlich sicher eine hydrolytische Abspaltung von Ameisensäure, die zunächst im dispersen Zersetzungsprodukt festgehalten wird und durch ihren verzögerten Zerfall den erwähnten langsamen Auslauf der Gasabgabe veranlasst. Hierfür spricht einmal, dass ein Rückstand, der nach Abpumpen des Gasgemisches noch auf 250° erhitzt wurde, keine merkliche Gasentwicklung mehr gab, und sodann vor allem das Verhalten der wasserfreien Verbindung $[Ba_2Cu(CHO_2)_6]$. Die Zersetzung geht bei dieser rasch von statten. Die wieder aus schwarzblauen Pseudomorphosen bestehenden Rückstände lieferten nur unscharfe Debyeogramme mit schwachen Linien (Bariumformiat); Bestimmungen ihres Ameisensäuregehaltes in speziellen Versuchen gaben die folgenden Werte:

	Einwage	Dauer der Zersetzung bei 200°	% HCO_2H	Diff. zum theor. Wert (%)
1.	0,3980 g	30′	29,73	+0,13
2.	0,4436	30′	29,42	+0,18
3.	0,4839	45′	29,15	−0,45

Der auf Bariumformiat entfallende Anteil an Ameisensäure in der Verbindung $[BaCu_2(CHO_2)_6]$ beträgt 29,60%. $Ba(CHO_2)_2$ wird danach kaum in die Zersetzung hereingezogen.

5. Die nachträglichen Änderungen in der Zusammensetzung des Gasgemisches in Berührung mit dem Rückstand (Abnahme

des in Kalilauge absorbierten Anteils, entsprechende Zunahme von CO und H_2) können wir nicht mit Sicherheit deuten. In den Beobachtungen nach 40 Minuten fällt eine gewisse Annäherung an gleichartige Zusammensetzung bei den einfachen Formiaten und ihren Entwässerungsprodukten auf. Die Werte bezeichnen nicht den schliesslichen Endzustand; aber die Veränderung geht nur noch langsam weiter und ist sicher eine sekundäre Reaktion, die für den betrachteten Vorgangskomplex der innerkrystallischen Zersetzung nur insofern in Betracht kommt, als sie auf Reaktionen hinweist, die auch in ihn hereinspielen. Beachtenswert ist daher, dass sie beim wasserfreien Bariumdoppelformiat sehr gering ist, und dass dem hier sofort nahe erreichten Zustand sich auch die Verhältnisse bei der wasserhaltigen Verbindung angleichen. Es scheint dies wiederum einen Zusammenhang mit der hydrolytischen Abspaltung von Ameisensäure anzudeuten.

Da die möglichen Beziehungen erst hervortraten, als das gesamte Beobachtungsmaterial vorlag, konnten sie zunächst nicht weiter verfolgt werden.

C. *Mikroskopische Beobachtungen.*

(unter Mitarbeit von Frl. *L. Jacubovicz*).

Aus einer grösseren Versuchsserie, die unter Fortführung, Ergänzung, Verfeinerung früherer Versuche an Einkrystallen thermisch zersetzbarer Verbindungen in der Absicht unternommen wurde, ein mikroskopisches Anschauungsmaterial über innerkrystallische Reaktionen verschiedenartiger Substanzen zu beschaffen, geben wir hier eine Auswahl von Beobachtungen an Kupferformiaten wieder, die zur Beurteilung ihres vorausgehend beschriebenen Verhaltens herangezogen werden können.

Die Erhitzung wurde bei diesen Objekten an der Luft vorgenommen unter Verwendung eines Mikroskoptisches mit elektrisch geheiztem Kondensator, dessen Temperatur unmittelbar abgelesen werden kann (System *Klein*, Firma *Reichert*, Wien). Parallellaufend wurden Erhitzungsversuche an Einkrystallen und Haufwerken im Trockenschrank oder Röhrenofen ausgeführt.

Die Beobachtungen über Veränderungen einerseits infolge Abgabe von Hydratwasser, anderseits infolge der eigentlichen Formiatzersetzung werden im folgenden getrennt aufgeführt.

A. Hydratentwässerung.

1. $[Cu(CHO_2)_2 \cdot 4\,H_2O]$. — Das Wesentliche im Verhalten eines Tetrahydratkrystalls hat *M. Lüthi*[1]) schon beschrieben; seine Beobachtungen wurden unter verbesserten Bedingungen überprüft und bestätigt.

Danach treten bereits bei 30—40° auf den Prismenflächen die ersten Spuren der Zersetzung als feine parallele Linien auf, die sich rasch vermehren und verbreitern.

[1]) Helv. **13**, 978 (1930).

Weiterhin verliert der Krystall die scharfen Kanten und spaltet sich zu Lamellenpaketen auf, die erst durch gelinden Druck getrennt werden. Auf der Basis schreitet die Reaktion von den Kanten aus stetig nach innen fort, wobei nicht alle Schichten gleichzeitig von der gleichen Kante aus ergriffen werden. — Die Aufnahme eines auf 40° erhitzten Krystalls (Fig. 7, Tafel 1), zeigt die Aufspaltung noch etwas deutlicher als eine früher wiedergegebene Abbildung. — Ein Entwässerungsversuch bei 43° im Trockenschrank führte wieder auf den Austritt von ziemlich genau 2 Mol Wasser. (Gewichtsverlust nach 30 Minuten: 15.60%, nach 90 Minuten: 15.74%; Ber. für 2 Mol Wasser: 15.95%.) Der vollständige Austritt von Wasser vollzog sich erst bei 75—80°, doch waren in diesem Stadium keine besonderen Beobachtungen über die Ausbreitung der Reaktion mehr zu machen. Die morphologische Struktur des Entwässerungskörpers blieb unverändert.

Im Einklang mit der röntgenographischen Strukturbestimmung und der makroskopischen Spaltbarkeit weist die lamellare Spaltung beim Erwärmen darauf hin, dass die $Cu(CHO_2)_2$-Ebenen durch die H_2O-Molekeln relativ lose zusammengehalten werden, selbst aber eine grössere Festigkeit besitzen.

Wird ein Tetrahydratkrystall unmittelbar auf 80° gebracht, so ist die Lamellarspaltung nicht zu beobachten, sondern fast momentan tritt Umschmelzung zu einem Krystallkonglomerat ein, wobei jedoch die äussere Form des ursprünglichen Krystalls ebenfalls weitgehend erhalten bleibt.

2. $[Cu(CHO_2)_2 \cdot 2\,H_2O]$. — a) Die gut ausgebildeten Tafeln des Dihydrats zeigen bis ca. 80° keine Veränderung. Zwischen 80 und 82° tritt bei langsamem Anheizen an unregelmässig verteilten Stellen in den Flächen, bei raschem von den Kanten aus eine Umwandlung ein, die sich deutlich als Bildung eines wasserärmeren Produkts neben gesättigter Lösung darstellt, aber die äussere Form des Krystalls noch schärfer als beim Tetrahydrat bestehen lässt. In dem Krystallkonglomerat sind die Individuen von $[Cu(CHO_2)_2]$ an der Farbe deutlich zu unterscheiden (Fig. 11, Tafel I). — Das Debyeogramm des umgewandelten Materials zeigt die Linien der wasserfreien Verbindung neben solchen, die auch in dem Produkt der Entwässerung des Dihydrats im Vakuum auftreten und sowohl im Ausgangskörper wie in dem aus Lösung krystallisierten Salz fehlen.

b) Die spindelförmigen Gebilde des spurenweise bleihaltig befundenen Dihydrats verhielten sich beim Erhitzen zunächst etwas anders als die reinen tafligen Krystalle. Bei 75° traten kleine Zersetzungsfiguren auf, die in der äusseren Umgrenzung teilweise dem Spindeltypus des Gesamtkörpers entsprachen, teilweise eine garbenförmige Gliederung zeigten, wie sie oft bei somatoiden Bildungen aus Lösungen mit Lösungsgenossen beobachtet wird. Offenbar macht sich der Einfluss der vorhandenen Fremdstoffspuren, der die besondere Ausbildungsform der Dihydratspindeln bedingt, auch bei deren innerer Umbildung geltend. Die Zersetzungsfiguren verschwanden beim weiteren Erhitzen, und es begann von einigen Zentren oder vom Rande her die Krystallisation des wasserfreien Salzes. Das schliesslich vorliegende Krystallaggregat war wiederum dem Ausgangskörper scharf pseudomorph. (Fig. 8 und 10, Tafel I).

Das Verhalten von Einkrystallen bei Erhitzung bildet ein bequemes Merkmal für die Identifizierung und Beurteilung der

Reinheit von Kupferformiatpräparaten, da sich die Vorgänge bei den beiden Hydraten und dem wasserfreien Salz deutlich voneinander abheben.

3. $[Ba_2Cu(CHO_2)_6 \cdot 4\,H_2O]$. — Das Hydrat der Doppelverbindungen verhält sich ähnlich wie die einfachen Cu-Formiathydrate. Gut ausgebildete Krystalle verwandeln sich bei 65° äusserlich ganz in der Art wie ein polymorpher Körper in scharf umrissene pseudomorphe Krystallaggregate.

Fig. 6, Tafel I zeigt ein solches Produkt im Endzustand nach Austritt des gesamten Wassers (Gewichtsverlust bei 65° im Trockenschrank 10,35%, Ber. für $4\,H_2O$ 10,59%). Mikroskopisch lässt sich hier deutlich verfolgen, dass es sich um Hydratspaltung unter Bildung von gesättigter Lösung handelt: man kann bei langsamem Erhitzen das Fliessen von Wasser bzw. Lösung zwischen den sich neu bildenden sattblauen Krystallen des wasserfreien Salzes beobachten; in längere Zeit auf 69° erhitzten Krystallen traten dessen prismatische Säulen ausgeprägt hervor.

Es ist bemerkenswert, wie streng selbst derartige, mit Lösungsvorgängen verbundene Umbildungsprozesse im Raum des ursprünglichen Krystalls zusammengehalten werden[1]).

Auf einen allgemeineren Gesichtspunkt für die Erscheinung führt es, wenn man die hier beobachteten „Schmelzungen in Hydratwasser" zu andern Reaktionen, die, wie Zersetzungen unter Abgabe flüchtiger Bestandteile oder topochemische Umsetzungen in flüssigen Reagentien —, von einheitlichen Krystallverbindungen aus pseudomorphe Produkte liefern, in Parallele bringt und weitere Erfahrungen über die Bedingungen der Erhaltung der äusseren Form und der Differenzierung der Innenstruktur der Pseudomorphosen berücksichtigt. Die Vorgänge fallen dann unter einen Typus, der ihnen als „Kleinraumreaktionen" ein Recht auf gesonderte Betrachtung gibt und für die natürliche Stoffbildung erhebliche Bedeutung hat[2]).

Da im Hinblick hierauf dem Verlauf von Reaktionen in abgegrenzten „Kleinräumen", wie sie in dem Bereich von Einkrystallen gegeben sind, prinzipielles Interesse zukommt, führen wir noch einige spezielle Beobachtungen an, zu denen gerade die Zersetzung vom Ba-Cu-Formiathydrat Anlass bot.

Bei relativ kleinen Krystallen schreitet die Umwandlung entweder parallel einer Kante vorwärts oder durchsetzt den Krystall in diagonaler Richtung (Fig. 12, Tafel I): massgebend für das eine oder andere Verhalten scheint die Ausbildungsart, speziell die Dicke, weniger die absolute Grösse der Krystalle zu sein.

Im ersteren Falle, der in Fig. 9, Tafel I, an einer kleinen dünnen Tafel sichtbar ist, tritt bei genügend langsamem Erhitzen ein neuer Streifen fast immer erst dann auf, wenn der zuvor entstandene die gegenüber liegende Kante erreicht hat. Bei etwas rascherem Erhitzen können dicht nebeneinander mehrere Streifen von verschiedener Länge verlaufen, die in der Fläche eine Art Treppe bilden. Die Streifen heben sich durch

[1]) Beispiele für die gleiche Erscheinung sind auch sonst wiederholt erwähnt worden, z. B. von *Roozeboom* sowie von *van't Hoff* und seinen Mitarbeitern.

[2]) Vgl. Helv. **14**, 1215 (1931).

die tiefblaue Farbe der wasserfreien Verbindung deutlich voneinander ab; zwischen ihnen kann man Wasser bzw. Lösung fliessen sehen.

Der an sich komplizierte Umwandlungsprozess wird somit ersichtlich noch im ganzen nach krystallographischen Richtungen gelenkt, — offenbar, weil die chemische Reaktion der Hydratspaltung vom Gitterzusammenhang geführt wird und die mehr physikalischen Begleitvorgänge mit jenen in „syntaktischen" Zusammenhang treten.

Mit zunehmender Grösse der Krystalle verwildern die Vorgänge im Innern, aber eine merkliche Deformation der äusseren Gestalt tritt auch dann nicht ein. Die Beobachtungen bestätigen daher die allgemeine Erfahrung, dass sich Umbildungsvorgänge in abgegrenzten Räumen geregelt abspielen und zu gleichmässig strukturierten Gebilden führen, wenn sowohl die Grösse des Reaktionsraumes als auch die Geschwindigkeit der Reaktion ein gewisses, von Fall zu Fall verschiedenes Mass nicht überschreiten. Die Bedeutung des Kleinraumprinzips tritt daher hier einigermassen grob, aber anschaulich hervor.

B. Kupferformiatzersetzung.

Für die erst rund 100° über der Temperatur der Wasserabgabe einsetzende eigentliche Zersetzung des Kupferformiats liess sich über die Ausbreitungsweise im festen Körper mikroskopisch nicht viel beobachten. Der charakteristische Unterschied beider Reaktionen liegt wohl darin, dass die Hydratspaltungen bei ihren Bedingungen im allgemeinen noch den durchlaufenden Gitterzusammenhängen folgen, der Zerfall der Formiatmolekeln aber von vornherein weitgehend auf den gesamten Reaktionsraum verteilt ist, wenn sich auch Auswirkungen der gittermässigen Ordnung der Molekeln in der chemischen Reaktion noch geltend machen, wie es aus den Beobachtungen über die Zusammensetzung der gasförmigen Zersetzungsprodukte hervorzugehen scheint. Infolgedessen treten einerseits Auflockerungs- und Zerstäubungserscheinungen, wie sie bei den Zersetzungsversuchen im Abschnitt II. B. 2 beschrieben wurden, mehr oder minder stark hervor, und erfassen anderseits, wo jene ausbleiben, die sichtbaren Veränderungen von Anfang gleichmässig den ganzen Krystall.

So verfärben sich die Tafeln von $[Cu(CHO_2)_2] > 150°$ zunächst einheitlich von Blau nach Grün und werden später zahlreiche einzelne Zersetzungsstellen sichtbar, die allerdings mitunter eine eigentümliche Gruppierung zu Feldern zeigen können. (Vgl. Abb. 12 bei *Lüthi*.)

Werden die Umwandlungsprodukte hydratischer Krystalle (Dihydrat und Ba-Cu-Formiathydrat) weiter erhitzt, so laufen auch sie im ganzen dunkel an, aber die Zersetzung findet natürlich in den sekundär gebildeten Individuen der pseudomorphen Aggregate statt.

Gut ausgebildete Einzelkrystalle des unmittelbar dargestellten Ba-Cu-Formiats nahmen (erst bei ca. 170° gegenüber ca. 130° beim pseudomorphen Entwässerungsprodukt)

anfänglich blauschwarze Anlauffarben, mit der Zeit ein rötliches und metallisches Aussehen an. Auf den Prismenflächen breitet sich die Reaktion sanduhrförmig ins Innere aus, aber ein irgendwie geordneter oder von bevorzugten Stellen ausgehender Verlauf liess sich auch hier nicht verfolgen.

Ebenso färben sich die Krystalle von basischem Formiat, an denen unter 150° keine Veränderung zu bemerken ist, zunächst gleichmässig gelb. Mit steigender Temperatur vertieft sich die Farbe; dickere Individuen erscheinen bei 180° intensiv braun, dünnere bleiben gelb durchscheinend. Die äussere Form wird scharf bewahrt; abgegrenzte Zersetzungsbereiche oder ein gerichtetes Vorwärtsschreiten in den Schichten wird wiederum nicht beobachtet.

Die Durchführung der vorliegenden sowie eines Teiles der vorausgehenden Untersuchungen dieser Serie wurde uns durch Mittel der „Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ an der Universität Bern erleichtert. Es ist uns Bedürfnis, der Stiftung für ihre grosszügige Unterstützung aufrichtigen Dank auszusprechen.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

Curriculum vitae.

Ich wurde am 19. November 1907 in Herzogenbuchsee, wo ich heimatberechtigt bin, geboren. Daselbst besuchte ich die Primar- und Sekundarschule. Nach einjährigem Aufenthalte in Rolle trat ich in die Chemische Abteilung des Technikums in Burgdorf ein, an der ich im Herbst 1926 die Diplomprüfung bestand. Im selben Jahre begann ich das Studium der Chemie an der Universität Bern.